

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064775

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

C23C 16/26

C01B 31/02

(21)Application number : 11-242086

(71)Applicant : ULVAC JAPAN LTD

(22)Date of filing : 27.08.1999

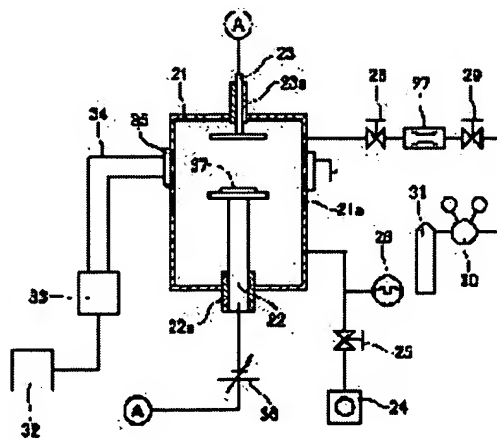
(72)Inventor : AGAWA YOSHIKI
YAMAKAWA HIROYUKI
MURAKAMI HIROHIKO
HIRAKAWA MASAOKI
TANAKA CHIAKI
YAMAMOTO YOSHIHIRO

(54) CARBON NANOTUBE THIN FILM FORMING DEVICE AND FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a product produced on a substrate oriented in a vertical direction by feeding oscillating output of microwaves composed so as to be made into the output in a timely modulated form into plasma of carbon-contg. gas.

SOLUTION: In a state in which gaseous methane is made to flow into a film forming chamber 21, a microwave power source 32 is made on, by a microwave oscillator 33, half wave rectification type microwaves are outputted by a maximum peak value and about 1,000 kW at the frequency ≈ 2.45 GHz and are introduced into the film forming chamber 21 via a waveguide 35 for cavities to generate plasma of methane. In this state, d.c. voltage is applied on a substrate holder 22 by about -30 V from a bias power source 36, and methane ions in the plasma are deposited on a substrate 37 to form a film. The output of the microwaves is modulated in such a manner that the time of the modulation is controlled to about 15 to 30 ms, for example, and film formation is executed for about 5 to 10 min. In this way, only a carbon nanotube orientated in the



vertical direction to the substrate is formed and film-formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-64775

(P2001-64775A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 2 3 C 16/26 | | C 2 3 C 16/26 | 4 G 0 4 6 |
| C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 | C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 F 4 K 0 3 0 |

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平11-242086

(22)出願日 平成11年8月27日(1999.8.27)

(71)出願人 000231464

日本真空技術株式会社

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72)発明者 阿川 義昭

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 日本真空
技術株式会社内

(72)発明者 山川 洋幸

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真
空技術株式会社筑波超材料研究所内

(74)代理人 100060025

弁理士 北村 欣一 (外3名)

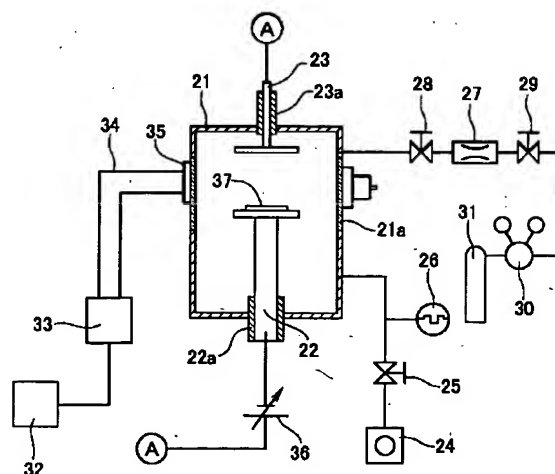
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブ薄膜形成装置及び形成方法

(57)【要約】

【課題】 手間がかからず、カーボンナノチューブの生産能力が高く、電力の消費量が低く、コストの安いカーボンナノチューブ薄膜形成装置及び形成方法の提供。

【解決手段】 マイクロ波を用いた気相反応によりカーボンナノチューブ薄膜を形成するための装置及び方法であって、マイクロ波の発振出力を半波整流又は短形波の出力のような時間的に変調させたものとし、この発振出力がプラズマ中に供給されるようにする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空成膜室と、該成膜室内に炭素含有ガスを供給するためのガス供給系と、該成膜室内にプラズマを発生させるためのマイクロ波発生系と、バイアス電源とを有する、マイクロ波電力供給可能な薄膜形成装置であって、該マイクロ波発生系によるマイクロ波の発振出力が時間的に変調された半波整流又は矩形波のような出力になるように構成されていることを特徴とするカーボンナノチューブ薄膜形成装置。

【請求項2】 真空成膜室内の下方に設置された基板ホルダーと、該成膜室内の上方に該基板ホルダーと対向するようにして設置された上部電極とを有し、該成膜室のチャンネル壁には、真空排気系と、ガス流量調節器及び圧力調節器を備えた炭素含有ガス供給系と、該成膜室内にプラズマを発生させるためのマイクロ波を出力するマイクロ波電源、マイクロ波発振器及び導波管からなるマイクロ波発生系とが、それぞれ、接続されており、該基板ホルダーと上部電極とはバイアス電源が接続され、該基板ホルダーが該電源のマイナス側に接続されまた該上部電極がプラス側に接続されており、該プラズマ中に供給される該マイクロ波の発振出力は時間的に変調された半波整流又は矩形波のような出力になるように構成されていることを特徴とするカーボンナノチューブ薄膜形成装置。

【請求項3】 請求項1又は2記載のカーボンナノチューブ薄膜形成装置を用いて基板上にカーボンナノチューブを基板に対して垂直方向に形成することを特徴とするカーボンナノチューブ薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属材料からなる基板上にカーボンナノチューブ薄膜を形成する装置及び方法に関し、この装置及び方法は、平面ディスプレイ（電界放出型ディスプレイ）やCRTの電子管球の代用として電子発光素子を必要とする部品上にカーボンナノチューブ薄膜を形成するための装置及び方法として利用される。

【0002】

【従来の技術】従来、カーボンナノチューブは、例えば、真空アーク蒸着源を利用した成膜装置を用いて真空アーク蒸着法により成膜されていた。この成膜装置を用いたアーク蒸着法では、炭素の蒸発にアーク放電を利用して煤を作製し、その煤を精製してカーボンナノチューブを得ていた。このような従来のカーボンナノチューブ成膜装置について図1に基づき説明する。

【0003】図1に模式的にその構成を示す成膜装置は、真空環境を形成しうる構造の成膜室1を有し、この真空成膜室内には、成膜室とは電気的に絶縁されているカソードターゲット2とリング状のアノード電極3とが対向して設置されており、アノード電極3は、このアノ

ード電極と同じ電位に接続され、振り子のような運動を行うトリガー電極4を備えている。真空室1内には、アノード電極3と対向してその直上に基板6が取り付けられる。真空室1の外部にはアーク電源5が設けられ、このアーク電源の出力のプラス側はアノード電極3に接続され、マイナス側はカソードターゲット2に接続されている。また、成膜室1のチャンネル壁には、仕切バルブ7、高真空ポンプ（ターボ分子ポンプ、油拡散ポンプ）8、仕切バルブ9、及び油回転ポンプ10がこの順序で順次下流側に接続されて設けられ、成膜室内を真空に引くことができるようになっている。さらに、成膜室1のチャンネル壁には、成膜室1内の圧力を大気圧に戻すためのリークバルブ11が取り付けられている。

【0004】上記のような構成を有する従来の成膜装置を用いて行うカーボンナノチューブの生成方法を次に説明する。まず、仕切バルブ7及び9を開放状態にし、油回転ポンプ10を作動させて0.1 Torr程度に真空引きを行った後に、高真空ポンプ8により真空排気をさらにを行い、真空室1内の圧力を 1.0^{-7} Torr台まで減圧する。この状態でアーク電源5より電圧（30V～100V程度）を出力した状態において、アノード電極3と同じ電位のトリガー電極4をカソードターゲット2に接触させて短絡させた後に瞬間的にトリガー電極4をカソードターゲット2から引き離してアーク放電をアノード電極3とカソードターゲット2との間で発生させる。カソードターゲット2としてグラファイトを使用すると、グラファイト（煤）、フラーレン、及びカーボンナノチューブが基板6上に生成し、付着する。

【0005】このように3種類の生成物（煤、フラーレン、カーボンナノチューブ）が付着した基板6を、仕切バルブ7を閉状態にし、アーク電源5の出力を停止させ、リークバルブ11より空気を導入して、成膜室1内を大気圧に戻した後、成膜室から取り出す。取り出した基板6を薬品中に浸漬して、まず煤とフラーレン及びカーボンナノチューブとに精錬した後、さらに、抽出されたフラーレンとカーボンナノチューブとを別の薬品にて精錬、分離して、カーボンナノチューブだけを抽出する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の真空アーク蒸着源を利用したカーボンナノチューブ成膜装置の場合、カソードターゲットとしてグラファイトを用いる真空アーク蒸着源法に従って、煤、フラーレン及びカーボンナノチューブを生成させ、精錬を行ってカーボンナノチューブを抽出していたため、大変な手間を要し、1日で生成できるカーボンナノチューブの量も1gに満たない程度の少量でしかなく、生産能力が低いという問題があった。さらに、真空アーク蒸着源法を利用する装置を用いているので、多量の電力を要することから、コストが非常に高くなるという問題もあった。また、従来法では、電

子放出素子を作製する場合、カーボンナノチューブをバインダーと混合しペースト状にして基板に付着させる必要があり、かつ、このように作製したナノチューブは基板上にランダムに配向してしまうという問題もあった。

【0007】本発明は、上記したような従来技術の問題点を解決するものであり、マイクロ波を用いた気相反応によるカーボンナノチューブ薄膜形成装置を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のカーボンナノチューブ薄膜形成装置は、マイクロ波を用いた気相反応による成膜方法を実施するために、真空成膜室内に炭素含有ガスを供給するためのガス供給系と、該成膜室内にプラズマを発生させるためのマイクロ波発生系と、バイアス電源とを有する、真空成膜室にマイクロ波電力を供給できるように構成された装置であって、気相反応による成膜で用いるマイクロ波の発振出力が半波整流又は矩形波のような出力になるように構成されている。マイクロ波の発振出力を時間的に変調（振動）させて、これを炭化水素ガス（メタン等）のような炭素含有ガスのプラズマ中に供給するようになっている。すなわち、本発明の装置では、マイクロ波電源からdc成分でマイクロ波発振器のマグネトロン発振管に電力Wを供給するのではなく、マイクロ波電源からac成分あるいは半波整流の電力を出力し、これをマイクロ波発振器に入力し、マグネトロン発振管によりacの発振を起こさすようになっている。このマイクロ波電源からマイクロ波発振管へ供給する電力の周波数は、10Hz程度から100Hz程度までである。

【0009】本発明の装置はまた、真空成膜室内の下方に設置された基板ホルダーと、該成膜室内の上方に該基板ホルダーと対向するようにして設置された上部電極とを有し、該成膜室のチャンパー壁には、真空排気系と、ガス流量調節器及び圧力調節器を備えた炭素含有ガス供給系と、該成膜室内にプラズマを発生させるためのマイクロ波を出力するマイクロ波電源、マイクロ波発振器及び導波管からなるマイクロ波発生系とが、それぞれ、接続されており、該基板ホルダーと上部電極とはバイアス電源が接続され、該基板ホルダーが該電源のマイナス側に接続されまた該上部電極がプラス側に接続されており、該プラズマ中に供給される該マイクロ波の発振出力は時間的に変調された半波整流又は矩形波のような出力になるように構成されている。

【0010】本発明のカーボンナノチューブ薄膜形成方法は、上記カーボンナノチューブ薄膜形成装置を用いて基板上にカーボンナノチューブを基板に対して垂直方向に形成することからなる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図2及び3を参照して説明する。本発明は以下の実施の形態

により何ら制限されるものではない。

【0012】図2に本発明の気相反応型カーボンナノチューブ薄膜形成装置の模式的構成図を示す。本発明の装置は、金属製の部分とガラス製の部分21aとで製作された真空成膜室21を有し、この成膜室内には、基板ホルダー22が成膜室のチャンパー壁に設けられた導入端子22aを貫通して成膜室内の下方に設置され、上部電極23が成膜室のチャンパー壁に設けられた導入端子23aを貫通して成膜室内の上方に該基板ホルダーと対向するようにして設置されている。基板ホルダー22と上部電極23とは、成膜室21内に真空封止されており、両者とも、絶縁物で作製され、成膜室のチャンパー壁と電気的に絶縁されている。成膜室21を真空排気するために、油回転ポンプ24が、仕切バルブ25を介して成膜室とパイプで接続されている。成膜室21と仕切バルブ25との間のパイプにはピラニー真空計26が取り付けられ、成膜室内の圧力をモニターできるようになっている。また、成膜室21には、ガス流量調節器（以下、マスフロと呼称）27が、仕切バルブ28を介して接続され、このマスフロには、仕切バルブ29を介して圧力調整器（以下、レギュレータと呼称）30及びガスポンベ31が順次直列にガス配管にて接続され、真空室内に炭化水素等の炭素含有ガスが供給されるようになっている。成膜室21内にマイクロ波を出力するために、マイクロ波電源32、マイクロ波発振器33及び導波管34が成膜室に接続されている。マイクロ波電源32とマイクロ波発振器33との間はケーブルで接続されている。導波管34はキャビティ用導波管（以下、特殊キャビティと呼称）35を備えている。基板ホルダー22にはバイアス電源36のマイナス出力部が接続され、この電源のプラス側は上部電極23にケーブルにて接続されている（図2の符号(A)が両者の接続を示す）。このバイアス電源からの直流電圧を基板ホルダーに印加して基板上にプラズマ中のイオンを成膜する。基板ホルダー22上には基板37が載置され、この基板上にカーボンナノチューブを生成せしめる。

【0013】本発明で用い得るマイクロ波の出力の時間的な変化の例を図3に示す。

【0014】上記構成を有する本発明の装置を用いて行うカーボンナノチューブ薄膜の形成方法を次に説明する。

【0015】本発明の装置を用いてカーボンナノチューブを生成するために、まず、仕切バルブ25を開放状態にして、油回転ポンプ24により成膜室21内を真空排気した。この状態の成膜室21内の圧力をピラニー真空計26にて測定し、圧力が $\sim 10^{-2}$ Torr程度になったところでガスポンベ（メタン）31の元栓を開放し、レギュレータ30により約1気圧（絶対圧力）に調整したメタンガスを、仕切バルブ28及び29を開放してマスフロ27にて1～4sccm程度の量で成膜室内に流し

た。この状態で、マイクロ波電源32を入れ、マイクロ波発振器33により、図3に示すような、マイクロ波をその出力を最大ピーク値にて1000W程度出力して

(周波数: 2.45GHz)、特殊キャビティ35を介して成膜室21内に導入し、メタンのプラズマを発生させた。この状態で、バイアス電源36より直流電圧を基板ホルダ22にマイナス30V程度印加し、基板37上にプラズマ中のメタンイオンを堆積させて、成膜した。マイクロ波の出力は、変調の時間 Δt 1を約15~30msとして変調し、成膜を5~10分程度行った。

【0016】この結果、基板37上に基板に対して垂直方向にカーボンナノチューブのみが配向して成膜した。本発明の装置を使用すれば、従来の装置に比べて、カーボンナノチューブの生成に手間もかからず、生成量も多く(数g/日)、また、電力の消費電力が低い(2kVA)ので、コストも安いという利点があった。また、電子放出素子として利用した場合、ナノチューブが基板に対して垂直に成長していることから、その電子放出の効率も良いといったメリットもある。

【0017】

【発明の効果】本発明の装置及び方法によれば、マイクロ波の出力を時間的に変調させてプラズマに供給する構成をとることにより、基板上にカーボンナノチューブを垂直方向に配向させて生成することができる。カーボンナノチューブの生成に手間もかからず、生成量も多く、また、電力の消費電力が低いので、コストも安い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の真空アーク蒸着源を利用するカーボンナノチューブ成膜装置の構成を示す模式的構成図。

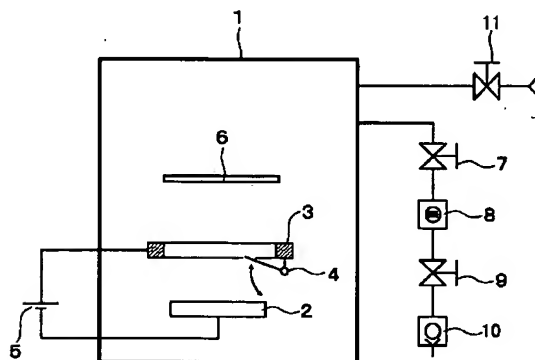
【図2】 本発明の気相反応型カーボンナノチューブ薄膜形成装置の構成を示す模式的構成図。

【図3】 本発明で用いるマイクロ波の出力の時間的な変化を示す波形図。

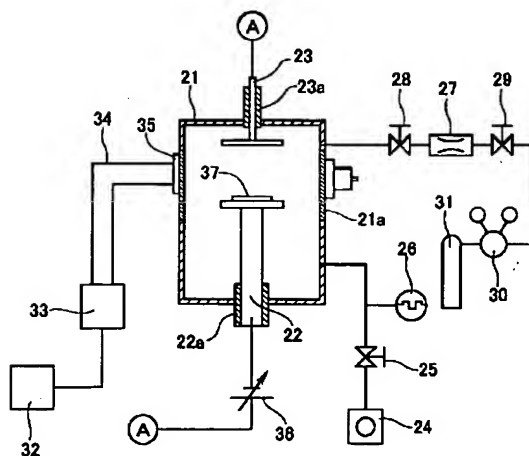
【符号の説明】

| | |
|------------|--------------|
| 1 成膜室 | 2 カソードターゲット |
| 3 アノード電極 | 4 トリガー電極 |
| 5 アーク電源 | 6 基板 |
| 8 高真空ポンプ | 10 油回転ポンプ |
| 11 リークバルブ | 21 成膜室 |
| 22 基板ホルダー | 23 上部電極 |
| 24 油回転ポンプ | 27 ガス流量調節器 |
| 30 圧力調整器 | 31 ガスポン |
| 32 マイクロ波電源 | 33 マイクロ波発振器 |
| 34 導波管 | 35 キャビティ用導波管 |
| 36 バイアス電源 | 37 基板 |

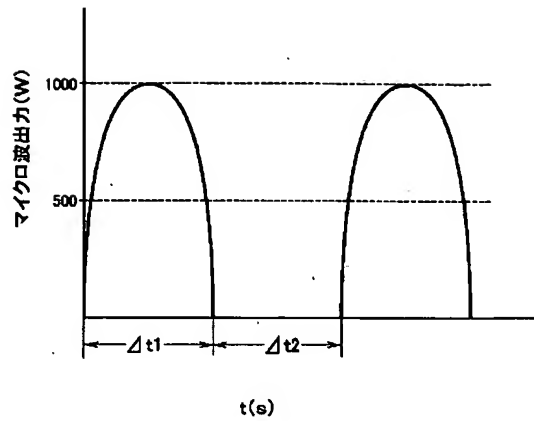
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 村上 裕彦

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72)発明者 平川 正明

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72)発明者 田中 千晶

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72)発明者 山本 佳宏

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 日本真空技術株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CC06

4K030 AA10 BA27 BB11 EA01 FA01

JA16 KA20 KA30 KA41 LA18